

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003266

International filing date: 28 February 2005 (28.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-248352
Filing date: 27 August 2004 (27.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2004年 8月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2004-248352

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

JP2004-248352

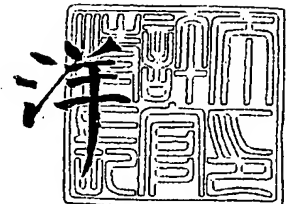
出 願 人
Applicant(s):

TDK株式会社

2005年 4月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2005-3031486

【書類名】 特許願
【整理番号】 99P08292
【提出日】 平成16年 8月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 41/187
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 廣瀬 正和
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 東 智久
【特許出願人】
 【識別番号】 000003067
 【氏名又は名称】 TDK株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100100077
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大場 充
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 085823
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ペロブスカイト型構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする焼結体からなるマトリックスと、

前記マトリックス中に存在する Al 含有相と、
を備えることを特徴とする圧電体磁器組成物。

【請求項 2】

前記主成分が Mn 及び Nb を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の圧電体磁器組成物。

【請求項 3】

前記主成分が $Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ (ただし、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ 、 $0.32 \leq z \leq 0.41$) の組成式で表されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の圧電体磁器組成物。

【請求項 4】

前記 Al 含有相は Al_2O_3 を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の圧電体磁器組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】圧電体磁器組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、レゾネータ、フィルタ、センサ等に好適な圧電体磁器組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

現在実用化されている圧電体磁器組成物のほとんどは、室温付近において正方晶系又は菱面体晶系のPZT ($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 固溶体)系やPT (PbTiO_3)系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体から構成されている。また、これらの組成に対してPb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 やPb ($\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 等の第三成分を置換し、あるいは様々な副成分を添加することにより、多種多様な要求特性への対応がはかられている。

【0003】

圧電体磁器組成物は電気エネルギーと機械エネルギーを自由に交換し取り出せる機能を有しており、レゾネータ、フィルタ、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータなどとして使用されている。例えば、圧電体磁器組成物をレゾネータとして使用する場合、電気特性としての Q_{\max} ($Q_{\max} = \tan \theta$: θ は位相角)が大きいことが要求されているだけでなく、近年では表面実装型部品が広く普及しており、プリント基板に実装される際に、ハンダリフロー炉を通すために耐熱性が高いことも要求されている。なお、耐熱性が高いあるいは良好とは、熱的な衝撃を受けた後の特性の変動が小さいことをいう。

【0004】

そのため、例えば特許文献1 (特開2000-103674号公報)では、一般式 $\text{Pb}_\alpha [(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x \text{Ti}_y \text{Zr}_z] \text{O}_3$ で表される主成分 (一般式中、 $1.00 \leq \alpha \leq 1.05$ 、 $0.07 \leq x \leq 0.28$ 、 $0.42 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.18 \leq z \leq 0.45$ 、 $x+y+z=1$)に、副成分として主成分100重量%に対して Mn_3O_4 を0.3~0.8重量%添加することにより、圧電磁器組成物の耐熱性を向上させることが提案されている。

【0005】

【特許文献1】特開2000-103674号公報

【特許文献2】特開2003-128462号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

圧電体磁器組成物を搭載した製品は様々な環境下で使用されるため機械的強度も重要な特性の一つとして挙げられる。従来は機械的強度を上げるために、 SiO_2 を添加することが例えば特許文献2 (特開2003-128462号公報)に報告されている。しかしながら、 SiO_2 は機械的強度を向上させる一方で、最適な焼結温度、つまり緻密な焼結体を得るための温度が高くなり、あるいは耐熱性を低下させることが良く知られており、お互いの特性の妥協点で使用しているのが現状である。

本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、最適な焼結温度の上昇及び耐熱性の低下を伴うことなく機械的強度を向上することができる圧電体磁器組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鉛成分を含有したペロブスカイト型構造の圧電体磁器組成物において、チタン酸ジルコン酸鉛 (以下、PZTと称することがある) からなる主成分に対して、Al含有相を析出させることにより、機械的強度が向上することを確認した。しかも、この圧電体磁器組成物は、最適な焼結温度の上昇を伴うことがなく、さらに耐熱性についてはAl含有相を含まない場合に比べて向上することを知見した。本発明の圧電体磁器組成物は

これらの知見に基づいており、ペロブスカイト型構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする焼結体からなるマトリックスと、マトリックス中に存在する Al 含有相と、を備えることを特徴とする。

本発明の圧電体磁器組成物において、主成分は、Mn 及び Nb を含有するものであること、さらには $Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ (ただし、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ 、 $0.32 \leq z \leq 0.41$) の組成式で表されることが好ましい。

また本発明の圧電体磁器組成物において、Al 含有相は Al_2O_3 を含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、マトリックス中に Al 含有相を存在させることにより、焼結温度の上昇及び耐熱性の低下を伴うことなく機械的強度が向上された圧電体磁器組成物を得ることができる。

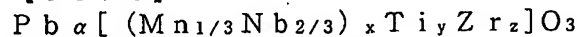
【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、実施の形態に基づいて本発明による圧電体磁器組成物について詳細に説明する。
<磁器組成物>

本発明による圧電体磁器組成物は、ペロブスカイト型構造を有する PZT を主成分として、この主成分は好ましくは Mn、Nb を含有する。本発明のさらに好ましい主成分は、以下の組成式で示される。なお、ここでいう化学組成は焼結後における組成をいう。

【0010】



組成式中、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、

$0.04 \leq x \leq 0.16$ 、

$0.48 \leq y \leq 0.58$ 、

$0.32 \leq z \leq 0.41$

なお、組成式中、 α 、 x 、 y 及び z はそれぞれモル比を表し、 $x + y + z = 1$ である。

【0011】

組成式中における α 、 x 、 y 及び z の限定理由を説明する。

Pb 量を示す α は、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ の範囲とすることが好ましい。 α が 0.97 未満では、緻密な焼結体を得ることが困難である。一方、 α が 1.01 を超えると良好な耐熱性を得ることができない。よって、 α は、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ の範囲とすることが好ましく、さらに $0.98 \leq \alpha < 1.00$ とすることが好ましく、 $0.99 \leq \alpha < 1.00$ とすることがより好ましい。

【0012】

Mn 量及び Nb 量を示す x は、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ の範囲とすることが好ましい。 x が 0.04 未満では、 Q_{max} が小さくなる。一方、 x が 0.16 を超えると、良好な耐熱性を得ることができなくなる。よって、 x は、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ の範囲とすることが好ましく、さらに $0.06 \leq x \leq 0.14$ とすることが好ましく、 $0.07 \leq x \leq 0.11$ とすることがより好ましい。

【0013】

Ti 量を示す y は、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ の範囲とする。 y が 0.48 未満では、良好な耐熱性を得ることができない。一方、 y が 0.58 を超えると良好な温度特性を得ることが困難になる。よって、 y は、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ の範囲とすることが好ましく、さらに $0.49 \leq y \leq 0.57$ とすることが好ましく、 $0.50 \leq y \leq 0.55$ とすることがより好ましい。

【0014】

Zr 量を示す z は、 $0.32 \leq z \leq 0.41$ の範囲とする。 z が 0.32 未満又は 0.41 を超えると良好な温度特性が得られなくなる。よって、 z は、 $0.32 \leq z \leq 0.41$

1の範囲とすることが好ましく、さらに $0.33 \leq z \leq 0.40$ とすることが好ましく、 $0.34 \leq z \leq 0.39$ とすることがより好ましい。なお、温度特性が良好であるとは、使用環境下の温度変化に伴う圧電体磁器組成物の特性の変化が小さいことをいう。

【0015】

以上の主成分を有する本発明による圧電体磁器組成物は、典型的には焼結体から構成される。本発明は、以上を主成分とする焼結体からなるマトリックス中にAl含有相が存在しており、このAl含有相は原料として所定量の Al_2O_3 を添加することにより生成させることができるものである。Al含有相についての解析は完了していないが、添加された Al_2O_3 が焼結体中にランダムに析出したものと本発明者らは理解している。

後述する実施例で示すように、 Al_2O_3 の添加量が所定量より少ない場合にはAl含有相は生成しない。また、 Al_2O_3 の添加量が所定量より少ない場合であっても耐熱性向上の効果を確認することができる。加えて、 Al_2O_3 の添加量が所定量より多い場合は、機械的強度及び耐熱性の両者ともに向上する。以上の結果より推測して、 Al_2O_3 は主成分からなる結晶粒（格子）内に固溶することにより主成分、つまりPZT自体の耐熱性を向上させる効果を奏するとともに、結晶粒内に固溶しきれない過剰な Al_2O_3 が焼結体中にランダムに析出して結晶粒同士の結合を強固にし機械的強度向上に寄与する。

【0016】

機械的強度向上の効果を奏するAl含有相を生成するためには、主成分、特に $Pb_\alpha[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ に対して Al_2O_3 を0.15wt%以上添加することが好ましく、0.6wt%以上添加することがより好ましい。 Al_2O_3 の添加量を増やしていても、圧電体磁器組成物の特性を害することがないため、その上限は特に限定されないが、得られる効果が飽和すると解されることから、主成分に対して3.0wt%以下、好ましくは2.0wt%以下、さらに好ましくは1.5wt%以下とする。

【0017】

本発明による圧電体磁器組成物は、他の副成分として SiO_2 を含有させてもよい。 SiO_2 の含有は圧電体磁器組成物の強度を向上させる上で有効である。 SiO_2 を含有する場合において、好ましい SiO_2 量は、主成分、特に $Pb_\alpha[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ に対して0.15wt%以下、より好ましい SiO_2 量は0.07wt%以下、さらに好ましい SiO_2 量は0.04wt%以下である。

【0018】

本発明による圧電体磁器組成物は、他の副成分としてGa、In、Ta及びScから選択される少なくとも1種の元素を、各元素の酸化物換算で0.01~1.0wt%含有させてもよい。これらの元素は、電気特性、耐熱性及び温度特性を向上させることができる。これら副成分は、主成分、特に $Pb_\alpha[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ に対して当該元素の酸化物換算で0.01~1.0wt%、好ましくは0.05~0.75wt%、さらに好ましくは0.2~0.7wt%とする。

【0019】

<製造方法>

次に、本発明による圧電体磁器組成物の好ましい製造方法について、その工程順に説明する。

(原料粉末、秤量)

主成分の原料として、酸化物又は加熱により酸化物となる化合物の粉末を用いる。具体的には PbO 粉末、 TiO_2 粉末、 ZrO_2 粉末、 $MnCO_3$ 粉末、 Nb_2O_5 粉末等を用いることができる。原料粉末は最終的に得たい組成に該当するように、それぞれ秤量する。なお、上述した原料粉末に限らず、2種以上の金属を含む複合酸化物の粉末を原料粉末としてもよい。

次に、秤量された各粉末の総重量に対して、副成分として Al_2O_3 粉末を所定量添加する。さらに、 SiO_2 粉末を副成分の原料粉末として添加することができる。さらにまた、 Ga_2O_3 粉末、 Ta_2O_5 粉末、 Sc_2O_3 粉末、 In_2O_3 粉末の1種以上を添加することができる。各原料粉末の平均粒径は0.1~3.0 μm の範囲で適宜選択すればよい。

出証特 2005-3031486

【0020】

(仮焼)

原料粉末を湿式混合した後、700～950℃の範囲内で所定時間保持する仮焼を行う。このときの雰囲気はN₂又は大気とすればよい。仮焼の保持時間は0.5～5時間の範囲で適宜選択すればよい。

なお、主成分の原料粉末と副成分の原料粉末を混合した後に、両者をともに仮焼に供する場合について示したが、副成分の原料粉末を添加するタイミングは上述したものに限られるものではない。例えば、まず主成分の粉末のみを秤量、混合、仮焼及び粉碎する。そして、仮焼粉碎後に得られた主成分の粉末に、副成分の原料粉末を所定量添加し混合するようにしてもよい。

【0021】

(造粒・成形)

粉碎粉末は、後の成形工程を円滑に実行するために顆粒に造粒される。この際、粉碎粉末に適当なバインダ、例えばポリビニルアルコール(PVA)を少量添加し、かつこれらを十分に混合し、その後に例えばメッシュを通過させて整粒することにより造粒粉末を得る。次いで、造粒粉末を200～300MPaの圧力で加圧成形し、所望の形状の成形体を得る。

【0022】

(焼成)

成形時に添加したバインダを除去した後、1100～1250℃の範囲内で所定時間成形体を加熱保持し焼結体を得る。このときの雰囲気はN₂又は大気とすればよい。加熱保持時間は0.5～4時間の範囲で適宜選択すればよい。

【0023】

(分極処理)

焼結体に分極処理用の電極を形成した後、分極処理を行う。分極処理は、50～300℃の温度で、1.0～2.0Ec(Ecは抗電界)の電界を焼結体に対して0.5～30分間印加する。

分極処理温度が50℃未満になると、Ecが高くなるため分極電圧が高くなり、分極が困難になる。一方、分極処理温度が300℃を超えると、絶縁オイルの絶縁性が著しく低下するため分極が困難となる。よって、分極処理温度は50～300℃とする。好ましい分極処理温度は60～250℃、より好ましい分極処理温度は80～200℃である。

また、印加する電界が1.0Ecを下回ると分極が進行しない。一方、印加する電界が2.0Ecを超えると実電圧が高くなって焼結体がブレークしやすくなり、圧電体磁器組成物の作製が困難となる。よって、分極処理の際に印加する電界は1.0～2.0Ecとする。好ましい印加電界は1.1～1.8Ec、より好ましい印加電界は1.2～1.6Ecである。

【0024】

分極処理時間が0.5分未満となると、分極が不十分となって十分な特性を得ることができない。一方、分極処理時間が30分を超えると分極処理に要する時間が長くなり生産効率が劣る。よって、分極処理時間は0.5～30分とする。好ましい分極処理時間は0.7～20分、より好ましい分極処理時間は0.9～15分である。

分極処理は、上述した温度に加熱された絶縁オイル、例えばシリコンオイル浴で行う。なお、分極方向は所望の振動モードに応じて決定する。ここで、振動モードを厚みすべり振動としたい場合には、分極方向を図1(a)に矢印で示した方向とする。厚みすべり振動とは、図1(b)に矢印で示した方向の振動である。

【0025】

圧電体磁器組成物は、所望の厚さまで研磨された後、振動電極が形成される。次いで、ダイシングソー等で所望の形状に切断された後、圧電体素子として機能することとなる。

本発明における圧電体磁器組成物は、レゾネータ、フィルタ、共振子、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電体素子の材料として好適に用いられる。

【0026】

本発明の圧電体磁器組成物は、3点曲げ強さ σ_{b3} が 160 N/mm^2 以上、好ましくは 170 N/mm^2 以上、さらに好ましくは 180 N/mm^2 以上の機械的強度を得ることができる。

また本発明の圧電体磁器組成物は、 Q_{\max} が30以上、好ましくは80以上、さらに好ましくは100以上の電気特性を備えることができる。 Q_{\max} は共振周波数 f_r と反共振周波数 f_a の間での $Q (= \tan \theta, \theta: \text{位相角 (deg)})$ の最大値を表し、レゾネータとして重要な特性の一つで、低電圧駆動に寄与する。

さらに本発明の圧電体磁器組成物は、後述する発振周波数に関する耐熱性 $|\Delta F_0|$ を0.10%以下とすることができる。

【0027】

ここで、本発明における3点曲げ強さ σ_{b3} は、JIS R 1601に従い、下記の式(1)により求めるものとする。なお、式(1)において、 P :荷重(N)、 L :支持ロール間距離(m)、 w :試験片の幅(m)、 t :試験片の厚さ(m)、 y_b :荷重点の正味の変位量(m)である。

【0028】

【数1】

$$\sigma_{b3} = \frac{L^3(P_2 - P_1)}{4wt^3(y_{b2} - y_{b1})} \dots \text{式(1)}$$

【0029】

また、本発明において、耐熱性の評価に用いる発振周波数 F_0 は、等価回路定数を用いると以下に示す式(2)～(5)の関係がある。式(2)～(5)において、 F_0 :発振周波数、 F_r :共振周波数、 F_a :反共振周波数、 C_1 :直列容量、 C_0 :並列容量、 C_L :式(6)で定義、 C_d :自由容量、 C_{L1} 、 C_{L2} :負荷容量である。また、圧電体共振子の等価回路を図2に示しておく。図2中、 R_0 は共振インピーダンス、 L_1 は等価インダクタンス、 C_1 は直列容量、 C_0 は並列容量である。式(2)に示すように、共振周波数 F_r 、直列容量 C_1 、並列容量 C_0 、 C_L という4つのパラメータが発振周波数 F_0 の値を左右する。そして、式(3)～(5)に示すように、直列容量 C_1 、並列容量 C_0 、 C_L にはそれぞれ複数のパラメータが関係している。

【0030】

本発明では、試料をアルミ箔で包み、 265°C のハンダ槽に10秒間含浸して取り出して、アルミ箔を取り除いてから24時間室温で放置した。試験前と試験後(24時間経過後)の F_0 の変化率を式(6)に基づき求め、その絶対値 $|\Delta F_0|$ を耐熱性評価の基準とした。

【0031】

【数2】

$$F_0 = F_r \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0 + C_L}} \dots \text{式(2)}$$

【0032】

【数3】

$$C_1 = \frac{F a^2 - F r^2}{F a^2} C d \dots \text{式(3)}$$

【0033】

【数4】

$$C_0 = C d - C_1 \dots \text{式(4)}$$

【0034】

【数5】

$$C_L = \frac{C_{L1} \cdot C_{L2}}{C_{L1} + C_{L2}} \dots \text{式(5)}$$

$$\Rightarrow \frac{C_{L1}}{2} (C_{L1} = C_{L2})$$

【0035】

【数6】

$$\Delta F_0 = \frac{F_0 (\text{試験後}) - F_0 (\text{試験前})}{F_0 (\text{試験後})} \times 100 (\%) \dots \text{式(6)}$$

【実施例1】

【0036】

出発原料として、酸化鉛 (PbO) 粉末、酸化チタン (TiO₂) 粉末、酸化ジルコニウム (ZrO₂) 粉末、炭酸マンガン (MnCO₃) 粉末、酸化ニオブ (Nb₂O₅) 粉末、酸化アルミニウム (Al₂O₃) 粉末、酸化珪素 (SiO₂) 粉末を準備した。この原料粉末を、モル比で Pb_{0.99}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Ti_{0.53}Zr_{0.37}]_{0.37}O₃となるように秤量した後、各粉末の総重量に対して副成分としてのSiO₂を0.02wt%、さらにAl₂O₃粉末を表1に示す量だけ添加し、各々ボールミルを用いて湿式混合を10時間行った。

得られたスラリーを十分に乾燥してプレス成形した後に、大気中、800℃で2時間保持する仮焼を行った。仮焼体が平均粒径0.7μm以下になるまでボールミルにより微粉碎した後、微粉碎粉末を乾燥させた。乾燥させた微粉碎粉末に、バインダとしてPVA（ポリビニルアルコール）を適量加えて造粒した。造粒粉を縦20mm×横20mmのキャビティを有する金型に約3g投入し、1軸プレス成形機を用いて245MPaの圧力で成形した。得られた成形体に対して脱バインダ処理を行った後、大気中、1150～1250℃で2時間保持する本焼成を行って焼結体からなる圧電体磁器組成物の試料を得た。

【0037】

試料の両面をラップ盤で厚み0.5mmに平面加工した後に、ダイシングソーで縦15mm×横5.0mmに切断加工し、その両端部(5.0mm方向)に分極用の仮電極を形成した。その後、温度150℃のシリコンオイル槽中で3kV/mmの電界を15分間印加する分極処理を行った。なお、分極方向は図1に示した方向とした。その後、仮電極を除去した。なお、仮電極除去後の試料のサイズは縦15mm×横4.0mm×厚さ0.5mmである。再度ラップ盤でおおよそ厚さ0.3mmまで研磨し、真空蒸着装置を用いて図3

出証特2005-3031486

に示すように試験片 1 の両面（研磨された両面）に振動電極 2 を形成した。振動電極 2 は厚さ $0.01\mu\text{m}$ の Cr 下地層と厚さ $2\mu\text{m}$ の Ag とから構成される。なお、振動電極 2 の重なり長さは 1.5mm とした。

【0038】

続いて、以上の試験片 1 から縦 4mm × 横 0.7mm × 厚さ 0.3mm の圧電体素子を切り出した。こうして Q_{max} の測定用試料を得た（図 3）。 Q_{max} の測定にはインピーダンスアナライザ（アジレントテクノロジー社製 4294A）を使用し、 4MHz 付近で測定した。その結果を表 1 に示す。

【0039】

また、上記試料の両面をラップ盤で厚み 0.32mm に平面加工した後にダイシングソーで縦 7.2mm × 横 2.5mm に切断加工し、INSTRON 社製強度試験器（モデル 5543）により 3 点 曲げ強さ σ_{b3} を前述した式 (1) により求めた。その結果を表 1 に示す。

【0040】

Q_{max} を測定した試料をアルミ箔で包み、 265°C のはんだ槽に 10 秒間含浸して取り出して、アルミ箔を取り除いてから 24 時間室温で放置した。試験前と試験後（24 時間放置後）の発振周波数 F_0 の変化率の絶対値 $|\Delta F_0|$ を求めた。その結果を表 1 に示す。

【0041】

また、上記試料の観察面をダイヤモンドペーストで鏡面加工し、その元素分布を SEM（走査型電子顕微鏡）の EDS（エネルギー分散法）で観察した。その結果を図 4 に示す。図 4 は色が白い部分ほど Al の濃度が多いことを示しており、この測定結果に基づき Al 含有相の有無を判定した。その結果を表 1 に示す。なお、表 1 中、× は Al 含有相が存在しないことを、○ は Al 含有相が存在することを示している。なお、この Al 含有相は、概ね $0.5 \sim 10\mu\text{m}$ 程度の大きさを有している。

【0042】

【表1】

試料 No.	副成分		主成分(x+y+z=1)				電気特性 Q_{\max}	機械的強度 σ_{b3} (N/mm ²)	耐熱性 $ \Delta F_0 $ (%)	Al含有相
	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	α (mol)	x (mol)	y (mol)	z (mol)				
1*	0.1						120	155	0.11	x
2	0.3						135	172	0.07	○
3	0.5	0.02	0.99	0.10	0.53	0.37	136	179	0.08	○
4	0.7						130	192	0.07	○
5	1.0						133	192	0.07	○

主成分: $Pb_a[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_zZr_2]O_3$

【0043】

表1に示すように、副成分としてAl₂O₃を添加することにより耐熱性が向上するとともに、 Q_{\max} 及び機械的強度も向上することがわかる。一方で、Al₂O₃の添加量が0.1wt%ではAl含有相は生成しない。したがって、Al₂O₃は主成分からなる結晶粒（格子）内に固溶することにより耐熱性の向上に寄与するとともに、結晶粒内に固溶しきれない過剰なAl₂O₃が結晶粒界に析出して結晶粒同士の結合を強固にして機械的強度向上に寄与するものと解される。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】分極方向を説明するための図である。

【図2】圧電体共振子の等価回路図である。

【図3】上下両面に振動電極が形成された状態の試験片の断面図である。

【図 4】 実施例 1 で得られた試料の元素分布を SEM-EDS で観察した結果を示す図である。

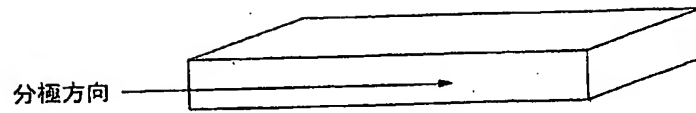
【符号の説明】

【0045】

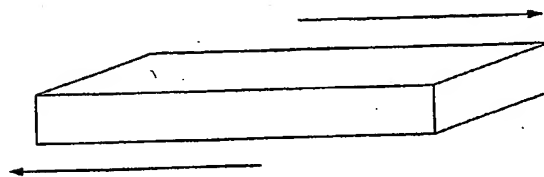
1…試験片、2…振動電極

【書類名】 図面
【図 1】

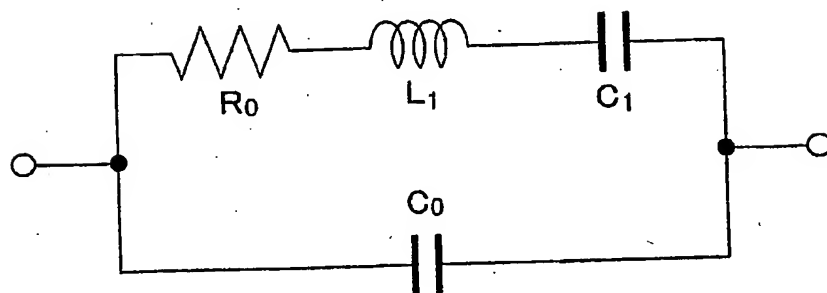
(a)



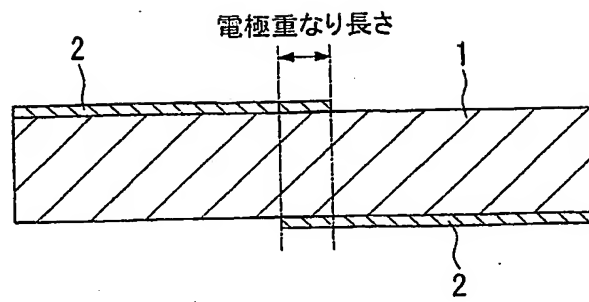
(b)



【図 2】

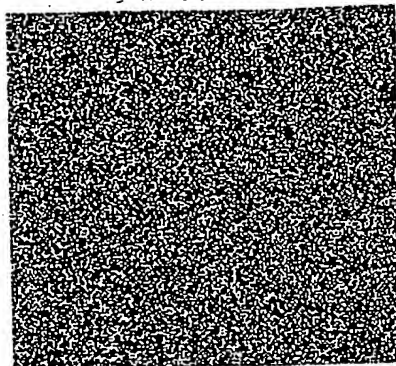


【図 3】

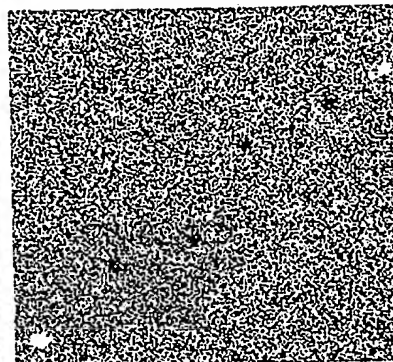


【図 4】

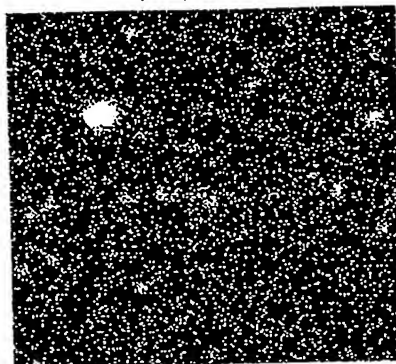
試料No.1



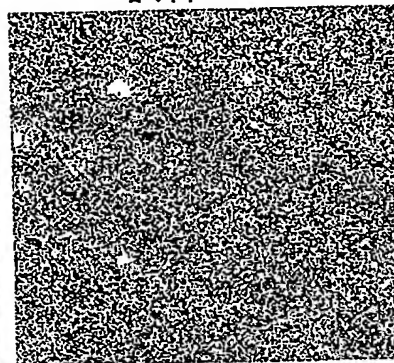
試料No.2



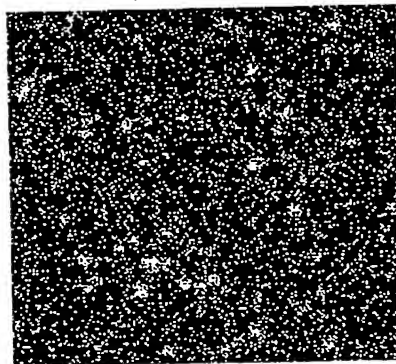
試料No.3



試料No.4



試料No.5



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 焼結温度の上昇及び耐熱性の低下を伴うことなく機械的強度を向上することができる圧電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】 ペロブスカイト型構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする焼結体からなるマトリックスと、マトリックス中に存在するAl含有相と、を備えることを特徴とする圧電体磁器組成物。主成分は、Mn及びNbを含有すること、さらには $Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ (ただし、 $0.97 \leq \alpha \leq 1.01$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.16$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.58$ 、 $0.32 \leq z \leq 0.41$ 、 $x+y+z=1$) の組成式で表されることが好ましい。

【選択図】 図4

特願2004-248352

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日

2003年 6月27日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏名

TDK株式会社